

CERTIFICAT POUR LE MATÉRIAU DE REFERENCE

QC RW2

AZOTE TOTALE ET PHOSPHORE TOTALE DANS LES EAUX NATURELLES

SÉRIE: VKI-10-5-0816

INSTRUCTIONS D'UTILISATION DU MATÉRIAU DE REFERENCE

Description

Ce matériau de référence est constitué d'ampoules de solution concentrée permettant la préparation par dilution avec de l'eau d'échantillons de référence pour le contrôle de la qualité. Le certificat contient la documentation pour les paramètres azote totale (NT) et phosphore totale (PT).

Quantité

Le QC RW2 est constitué d'ampoules contenant chacune minimum 10 mL de solution concentrée. 1 L d'échantillon de référence sont obtenu par dilution de 10 mL de solution concentrée QC RW2. Les concentrés ont été traités en autoclave pour leur préservation.

Utilisation

L'échantillon de référence est prévu pour le contrôle de la qualité des mesures, c'est à dire pour le contrôle de la justesse et de la fidélité des analyses. Il est usuellement prévu pour la détermination des éléments nutritifs dans les eaux naturelles. L'échantillon de référence peut aussi être utilisé pour le contrôle de la qualité au cours de l'analyse d'autres types d'échantillons et pour la mise au point et l'optimisation d'instruments et de méthodes analytiques.

Il est important que les numéros de série du matériau de référence et du certificat soient identiques.

Préparation pour l'utilisation

Stabiliser les ampoules à la température ambiante (approximativement à 20°C). Casser l'extrémité des ampoules à l'emplacement de la marque afin d'éviter la contamination de la solution concentrée par des particules. Pipeter la solution concentrée, diluer au 100^{ème} avec de l'eau exempte en éléments nutritifs, par exemple 2,00 mL de concentré dilués à 200 mL avec de l'eau distillée. Les concentrations certifiées sont données à page 3.

Analyses

Pour le contrôle de la qualité, l'échantillon de référence est analysé simultanément et de la même manière que les autres échantillons.

Stockage et conservation

Les ampoules doivent être stockées à l'abri de la lumière, dans leur boîte d'origine par exemple, à température ambiante ou au réfrigérateur. Ce certificat est valable jusqu'au **1er avril 2027**, pourvu que le matériau de référence soit conservé dans les conditions recommandées.

Après l'utilisation des ampoules et la préparation du matériau de référence le temps de conservation prévu est de 24 h.

PRODUCTION DU MATÉRIEL DE REFERENCE ET DOCUMENTATION

Production

La production de ce matériel de référence est conforme aux principes d'assurance de la qualité d'Eurofins Miljø A/S, visant à garantir la qualité recherchée du produit.

Information sur les concentrations

Contrôle interne

La qualité analytique d'Eurofins Miljø A/S a été documentée et estimée satisfaisante par des participations régulières à des circuits internationaux d'intercomparaisons.

Homogénéité:

L'homogénéité des ampoules a été vérifiée par la mesure des concentrations en NT et PT dans des ampoules de QC RW2, échantillonnées au hasard. Des tests d'homogénéité ont été effectués en comparant l'écart type entre les unités de matériel de référence à l'écart type au sein du lot obtenu par analyses en double du matériel de référence de la même ampoule (test F, 95%). De plus l'homogénéité a été testée suivant les Lignes Directrices ISO Guide 35 /1/ en relation avec la documentation externe. L'homogénéité a été confirmée pour tous les paramètres, excepté pour le phosphore total lors du contrôle externe. Pour ce paramètre, l'écart-type de variabilité entre les bouteilles a été pris en compte dans l'incertitude des valeurs certifiées.

Stabilité:

La stabilité du matériel de référence est testée régulièrement sur des ampoules stockées à 5°C, 20°C et 37°C. A la date de production de ce certificat aucun signe d'instabilité n'a été observé.

Documentation externe

Les concentrations de NT et PT dans les échantillons de référence furent mesurées durant une certification au cours en Octobre/Novembre 2016. Les laboratoires sélectionnés sont expérimentés et ont démontré de bons résultats analytiques au cours des circuits internationaux d'intercomparaisons, des certifications antérieures et par l'analyse de l'échantillon de contrôle inclus. Il a été demandé aux laboratoires d'analyser cinq échantillons de QC RW2 différents: trois échantillons dans la même série analytique, avec une d'eux analysée en double et l'autre analysée en simple; deux échantillons dans deux séries d'analyse différentes avec une simple détermination. Les statistiques sont conformes aux normes internationales: Lignes Directrices ISO Guide 35 /1/. Sur la base des résultats analytiques obtenus au cours de cet exercice, les paramètres statistiques suivants ont été calculés:

\bar{Y} : moyenne, ainsi que définie dans la norme: Lignes Directrices ISO Guide 35 /1/, (section 10.5.2)

s_L : déviation standard entre les laboratoires, calculée selon la norme: Lignes Directrices ISO Guide 35 /1/, (section 10.5.2)

$$\frac{1}{p-1} \sqrt{\sum (Y_i - \bar{Y})^2}$$

Intervalle de confiance 95% de la valeur moyenne vraie des résultats analytiques:

$$\bar{Y} \pm t_{0,025}(v) \cdot \frac{s_L}{\sqrt{p}}$$

où

p: nombre de laboratoires

v p-1, degrés de liberté

$t_{0,025}(v)$: valeur de t au niveau 0,025 pour v degrés de liberté.

Les critères de sélection des laboratoires ont été les suivants :

- les résultats obtenus par les laboratoires dans les circuits internationaux d'intercomparaisons concernés, devaient être corrects avec un z-score inférieur à 2 en valeur absolue
- les laboratoires devaient être accrédités pour les paramètres mesurés ou réaliser environ 20 sessions analytiques par an
- les résultats des laboratoires pour le contrôle se sont écartés de moins de 15% de la valeur nominale, et

- les résultats du laboratoire sont considérés comme acceptable suite au test de Cochran et au test de Grubbs et ils ne sont pas non plus considérés comme des tests irréguliers selon une évaluation scientifique.

Les données provenant de ce contrôle externe et les laboratoires participants sont fournies dans les annexes de ce certificat. Un résumé des calculs statistiques, des méthodes de laboratoires et du nombre de laboratoires utilisant est donné dans le tableau ci-dessous.

Valeurs certifiées

PARAMETRE	UNITÉ	MOYENNE	ECART TYPE ENTRE LES LABORATOIRES	LIMITES DE L'INTERVALLE DE CONFIANCE (95%) DE LA VALEUR MOYENNE		NOMBRE DE LABORATOIRES POUR LE CALCUL/ MÉTHODE	LABORATOIRES EXCLUS G : Grubbs C : Cochran
				Inférieure	Supérieure		
		\bar{Y}	s_L	$\bar{Y} \pm t_{0,025}(v) \cdot \frac{s_L}{\sqrt{p}}$		(p)	
Azote totale	µg/L N	258	14,7	247	268	5/B 2/E 3/X	3C
Phosphore totale	µg/L P	200	6,3	194	206	2/A 6/B 1/D 1/E 3/F 7/G 2/X	1C

Méthodes

Azote totale :

- B Qualité de l'eau - Dosage de l'azote - Partie 1 : méthode par minéralisation oxydante au Peroxodisulfate. (EN ISO 11905-1)
- E Qualité de l'eau — Dosage de l'azote total après digestion UV — Méthode par analyse en flux (CFA et FIA) et détection spectrométrique (ISO 29441)
- X Autres méthodes

Phosphore totale :

- A Digestion au peroxodisulphate et méthode spectrophotométrique. (DS 292; SFS 3026; NS 4725; SS 028127)
- B Qualité de l'eau - Dosage du phosphore - Méthode spectrométrique au molybdate d'ammonium. (EN ISO 6878, partie 7)
- D Qualité de l'eau - Dosage des orthophosphates et du phosphore total par analyse en flux (FIA et CFA) - Partie 1 : méthode par analyse avec injection en flux (FIA). (EN ISO 15681-1)
- E Digestion au peroxodisulphate manuelle comme décrit dans EN ISO 6878 et dosage des orthophosphates par analyse du complexe bleu phosphomolybdique en flux continu (CFA). (EN ISO 15681-2)
- F Digestion au peroxodisulphate automatisée (en ligne) et dosage des orthophosphates par analyse du complexe bleu phosphomolybdique en flux continu (CFA). (EN ISO 15681-2)
- G Digestion au peroxodisulphate et méthode spectrophotométrique d'analyse du complexe bleu phosphomolybdique. 0,05 - 1,5 mg/L P. (Lange LCK 349)
- X Autres méthodes

[L'explication des abréviations de Normes internationales et nationales:]

- DS = Norme danoise
- EN = Norme européenne
- NS = Norme norvégienne
- SFS = Norme finlandaise
- SS = Norme suédoise

Utilisation des valeurs certifiées

Les laboratoires pour lesquels la qualité analytique est comparable à celle des laboratoires qui ont contribué à la production des données de contrôle de ce certificat, peuvent appliquer ce qui suit:

- 1) Pour une seule détermination, les résultats analytiques seront, avec une probabilité de 95%, compris dans l'intervalle

$$\bar{Y} \pm t_{0,025}(v) \cdot s_L$$

- 2) Les résultats analytiques, calculés sur la moyenne de deux déterminations, seront, avec une probabilité de 95%, compris dans l'intervalle:

$$\bar{Y} \pm t_{0,025}(v) \cdot \frac{s_L}{\sqrt{2}}$$

REFERENCES

- /1/ FD ISO Guide 35:2006. Matériaux de référence - Principes généraux et statistiques en vue de la certification.
- /2/ FD ISO Guide 31:2015. Matériaux de référence - Contenu des certificats, des étiquettes et de la documentation d'accompagnement.

Date de publication : Mai 2018

DIRECTEUR

Dr. Jesper Gamst Ph .D.
Eurofins Miljø A/S
DK-8464 Galten

RESPONSABLE SCIENTIFIQUE

Stine Ottsen MSc
Eurofins Miljø A/S
DK-8464 Galten

RESPONSABLE QUALITÉ

Jette Groth
Eurofins Miljø A/S
DK-6600 Vejen

Historique des révisions de ce certificat : Mai 2018 (date d'origine du certificat)

ANNEXE DU CERTIFICAT QC RW2

Résultats des laboratoires

Azote totale					
Y_i µg/L N	s_{ri} µg/L N	n_{ri}	s_{Li} µg/L N	n_{Li}	Méthode
245,2	13,49	4	7,83	3	B
236,8	5,66	4	4,04	3	X
245,6	6,37	4	15,46	3	E
240,5	4,11	4	4,76	3	B
280,0	14,93	4	5,95	3	B
266,5	7,20	4	2,19	3	B
267,2	2,94	4	3,51	3	X
270,0	8,04	4	4,00	3	B
268,0	12,34	4	4,44	3	X
258,3	1,73	4	16,31	3	E

Phosphore totale					
Y_i µg/L P	s_{ri} µg/L P	n_{ri}	s_{Li} µg/L P	n_{Li}	Méthode
198,6	2,54	4	1,38	3	A
207,5	3,20	4	2,95	3	G
200,5	1,71	4	0,43	3	G
202,8	2,45	4	0,58	3	G
201,5	1,71	4	7,63	3	A
197,3	3,95	4	1,81	3	G
196,3	1,26	4	2,40	3	F
190,7	1,41	4	6,51	3	X
203,7	1,07	4	1,06	3	F
204,5	1,71	4	4,92	3	B
219,5	0,96	4	1,09	3	B
200,2	0,82	4	3,51	3	G
202,5	0,96	4	2,17	3	D
197,5	2,45	4	2,65	3	G
207,5	0,82	4	2,31	3	B
200,7	2,16	4	8,02	3	E
199,2	0,94	4	0,81	3	B
198,2	3,20	4	3,54	3	X
198,0	1,15	4	1,00	3	B
193,0	0,50	4	4,68	3	F
192,2	1,63	4	2,52	3	G
191,8	2,38	4	2,75	3	B

Valeurs de contrôle externe

Y_i : moyenne du laboratoire i

s_{ri} : écart type du laboratoire i, au sein des séries d'analyse

n_{ri} : nombre de résultats du laboratoire i, pour la détermination de s_{ri}

s_{Li} : écart type du laboratoire i, entre les séries d'analyse

n_{Li} : nombre de résultats du laboratoire i, pour la détermination de s_{Li}

Méthodes: voir description page 3

ANNEXE DU CERTIFICAT QC RW2

Laboratoires certificateurs

Danemark

AnalyTech Miljølaboratorium A/S, Nørresundby
Ekokem A/S, Nyborg
Eurofins Miljø A/S, Vejle
R/A Bjergmarken, Roskilde
Randers Spildevand, Randers SØ

Finlande

Water and Environment Research of South-West Finland, Turku

Norvège

Eurofins Environment Testing Norway AS, Moss
Fjellab, Rjukan
Hardanger Miljøsenster AS, Odde

Suède

ALcontrol AB, Karlstad
AK Lab AB, Borås
Holmen Paper Braviken, Norrköping
Inovyn Sverige AB, Stenungsund
IVL-Svenska Miljöinstitutet AB, Göteborg
Laboratoriet vid Smedjeholms Avloppsreningsverk, Falkenberg
Nyköpings Kommun, Vattenlaboratoriet, Nyköping
Processlab, Gävle
Reningsverket Aggerud, Karlskoga
Södra Cell Mönsterås, Mönsterås
Tekniska Verken i Linköping AB, Linköping
VA-avdelingen, Laboratoriet, Nynäshamns Kommun, Nynäshamn
Vimmerby Energi o Miljö AB, Vattenlab, Vimmerby

Åland

Ålands Miljö- och hälsoskyddsmyndighet Laboratoriet, Jomala